

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **61074261 A**

(43) Date of publication of application: **16 . 04 . 86**

(51) Int. Cl

H01M 4/52

(21) Application number: **59196296**

(22) Date of filing: **19 . 09 . 84**

(71) Applicant: **YUASA BATTERY CO LTD**

(72) Inventor:
**OSHITANI MASAHIKO
TAKAYAMA TAKASHI
OGIYAMA SHINJI**

**(54) NICKEL POSITIVE POLE FOR ALKALINE STRAGE
BATTERY**

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain a highly efficient and highly producible positive pole by mixing powdered dihydric cobalt hydroxide to an active material of which main component is nickel hydroxide at a specific mixing ratio through improving the utilizing ratio.

CONSTITUTION: The mixing ratio of nickel hydroxide of an active material of a nickel positive pole to a powdered

dihydric cobalt is made as 70~95:30~5. For exampl , after mixing and pulverizing, 5~30 percent of the powdered dihydric cobalt $\beta\text{-Co(OH)}_2$ and 95~75 percent of the powdered nickel hydroxide active material and a small amount of blending agent, it is pressed like a pellet and is covered with nickel net as a positive pol . Thereby, it enables to obtain a pole plate of high energy density and high producibility, improving a great deal of utilizing ratio of the active material.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁(JP) ⑭ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報(A) 昭61-74261

⑮ Int.Cl.⁴
H 01 M 4/52

識別記号 庁内整理番号
2117-5H

⑰ 公開 昭和61年(1986)4月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑱ 発明の名称 アルカリ蓄電池用ニッケル正極

⑲ 特 願 昭59-196296

⑳ 出 願 昭59(1984)9月19日

㉑ 発 明 者 押 谷 政 彦 高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内
㉒ 発 明 者 高 山 隆 高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内
㉓ 発 明 者 荻 山 真 治 高槻市城西町6番6号 湯浅電池株式会社内
㉔ 出 願 人 湯浅電池株式会社 高槻市城西町6番6号

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ蓄電池用ニッケル正極

2. 特許請求の範囲

- (1) ニッケル正極活物質の水酸化ニッケル粉末と2価の水酸化コバルト粉末の混合比率が70～95：30～5であることを特徴としたアルカリ蓄電池用ニッケル正極。
- (2) 活物質を金属ネットで包んだいわゆるボタン型ニッケル正極である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。
- (3) 活物質をニッケルメッキした穿孔鋼板によりポケット状としたポケット部に充填したいわゆるポケット型ニッケル正極である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。
- (4) 活物質を金属繊維よりなる多孔性基板に充填したニッケル正極である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。
- (5) 活物質を連続気泡型多孔性プラスチックに

金属メッキを施すことによつて作成したスポンジ状金属多孔体基板に充填したニッケル正極である特許請求の範囲第1項記載のアルカリ蓄電池用ニッケル正極。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はアルカリ蓄電池用ニッケル正極に関するものである。

従来技術とその問題点

アルカリ蓄電池用ニッケル正極としては、ニッケル粉末を穿孔鋼板あるいはニッケルネット等に焼結させた多孔体基板に活物質を充填させた焼結式鋼板がよく知られている。

この多孔体基板は、多孔体細孔が10μ以下と小さいので活物質の充填は公知の如く繁雑な工程を繰返す溶液含浸法に限定されている。

一方、活物質である水酸化ニッケルの固体粉末を直接に充填したものとして、たとえば水酸化ニッケル粉末に電導剤や粘着剤を加え

てプレス、ペレット状にして使用するボタン型や、穿孔鋼板を加工しポケット部を作り、その中に水酸化ニッケル粉末および電導剤等の混合されたものを充填するポケット型がある。さらに数十〜数百ミクロンの細孔からなる金属焼結焼結体、あるいはスポンジ状ニッケル多孔体に水酸化ニッケルを主体とした活物質そのものを水等によつてペースト状にして、直接充填するペースト型がある。

後者の水酸化ニッケル固体粉末を直接充填するものは、溶液含浸法と異なり、微孔性焼結体を使用しないため集電性に乏しく、50〜60%程度の活物質利用率である。これは、焼結式極板の活物質利用率90%に比べて大巾に悪い性能である。これを改良するべく、水酸化ニッケル粉末とカーボニルニッケル粉末の如く微細な粒子を混合して用いている。しかしながらこの場合でも性能向上はわずかに約10%程度にすぎない。この様に正極に混合したニッケル粉末が有効に作用しない原

因は、正極の充放電*位によつてニッケル粉末の表面に、電導性の悪いニッケル水酸化物が形成されるためである。

発明の目的

本発明は、アルカリ蓄電池用ニッケル正極、特に水酸化ニッケル活物質粉末を直接に受填する正極において、活物質の利用効率を向上させて、高性能で且つ生産性の高いニッケル−カドミウム蓄電池用正極板を提供することを目的とする。

発明の構成

すなわち、本発明は上記の目的を達成するために、2価の水酸化コバルト粉末である β -Co(OH)₂を β -Co(OH)₂:Ni(OH)₂=5〜30:95〜70の比率で水酸化ニッケル粉末を主成分とした活物質に混合したニッケル活物質正極である。

実施例

以下本発明の一実施例について詳述する。

硫酸コバルト水溶液を60〜80℃のアル

カリ溶液と中和させて水酸化コバルトを沈殿させた。この沈殿物を充分に温水で洗浄して、アルカリ分を除去した。その後真空乾燥により水分を除去するとピンク色を呈した2価の水酸化コバルト β -Co(OH)₂が得られた。この2価の水酸化コバルト粉末5〜50%を水酸化ニッケル粉末50〜95%および少量の添加剤（これには電導剤や粘着剤が含まれていてもよい。）と共に粉砕混合した後、プレスしてペレット状にした。このペレットをニッケルネットて包み正極とした。

同様に酸化カドミウム粉末、金属カドミウム粉末の混合物からなる正極よりも容量が大である負極を作り、ポリプロピレン不飽和セバレータ、比重1.20の水酸化カリウム水溶液等を用いて直径15.6mm、厚み4.2mmのボタン型ニッケル−カドミウム蓄電池を作成した。この電池を充放電して、活物質利用率を測定した。なお比較のため、2価の水酸化コバルト粉末に代えて従来のニッケル粉末5〜

表 1

活物質組成 (%)	活物質利用率 (%)	単位容量当りの放電容量 (mAh/g)
Ni(OH) ₂ 100	47	136
Ni(OH) ₂ 98 β-Co(OH) ₂ 2	55	151
Ni(OH) ₂ 95 β-Co(OH) ₂ 5	77	212
Ni(OH) ₂ 90 β-Co(OH) ₂ 10	85	222
Ni(OH) ₂ 80 β-Co(OH) ₂ 20	94	218
Ni(OH) ₂ 70 β-Co(OH) ₂ 30	97	198
Ni(OH) ₂ 50 β-Co(OH) ₂ 50	98	142
Ni(OH) ₂ 95 Ni(OH) ₂ 5	51	141
Ni(OH) ₂ 90 Ni(OH) ₂ 10	53	138
Ni(OH) ₂ 80 Ni(OH) ₂ 20	58	155
Ni(OH) ₂ 70 Ni(OH) ₂ 30	62	126
Ni(OH) ₂ 50 Ni(OH) ₂ 50	68	99

50%を使用した正極を用いた電池についても活物質利用率を測定した。第1表は上記の性能比較を示したものである。

すなわち、正極容量制限のボタン型電池を0.10電流で15時間充電した後、0.20電流で1.00Vまで放電した。正極の水酸化ニッケル活物質の利用率および放電容量を充填量(水酸化ニッケル+水酸化コバルトあるいはニッケル粉末)で除した値である。

第1表に示したごとく、従来のニッケル粉末添加品は、その添加量を増加させても活物質利用率は、それほど向上しない。

本発明の2価の水酸化コバルト粉末を混合したものは、著しく活物質利用率が向上した。例えば、従来のニッケル粉末20%混合においては、活物質利用率が58%である。これに対して、2価の水酸化コバルト粉末20%混合では、活物質利用率が94%にも向上した。但し、2価の水酸化コバルトの混合量に伴って水酸化ニッケルの活物質利用率は増

大する。しかし、直接容量に關係する水酸化ニッケルの含有量が減少するため、絶対容量の減少があり適切な混合量を選択する必要がある。この最適コバルト混合量は、得られた放電容量を正極活物質充填量で除した値(mAh/g)によつて比較できる。上記の結果より最も正極容量が大となる2価の水酸化コバルト混合量は、5~30%である。

上述の如く、2価の水酸化コバルト粉末を混合した場合、水酸化ニッケル活物質の活物質利用率が向上する。

しかし一般に水酸化コバルトを代表する3価の水酸化コバルトを混合したあるいは、コバルトとニッケルの固溶体として添加した場合は、効果がほとんど認められなかつた。

第1図は市販の3価の水酸化コバルト、第2図は本発明の2価水酸化コバルト・ β -Co(OH)₂のX線回折図である。

第1図と第2図の回折図において、明らかに結晶構造が異なっている。

なぜ2価の水酸化コバルトの混合が効果が有り、3価の水酸化コバルトの混合が効果が無いのかは明確ではない。しかしながら以下の如く推定される。

混合された2価の水酸化コバルトは、充放電の電気化学的作用により3価の水酸化コバルトに変化する。しかしながらこのものは、一般の化学的に合成された3価の水酸化コバルトとは異なつたものではないかと考えられる。

上記の実施例はボタン型ニッケル正極について述べたが、ニッケルメッキした穿孔基板によりポケット状としたポケット部に活物質を充填したポケット型ニッケル正極、金属繊維よりなる多孔性基板に充填したニッケル正極、連続気泡型多孔性プラスチックに金属メッキを施すことによつて作成したスポンジ状金属多孔体基板に充填したニッケル正極等の場合でも同様な効果が得られた。

発明の効果

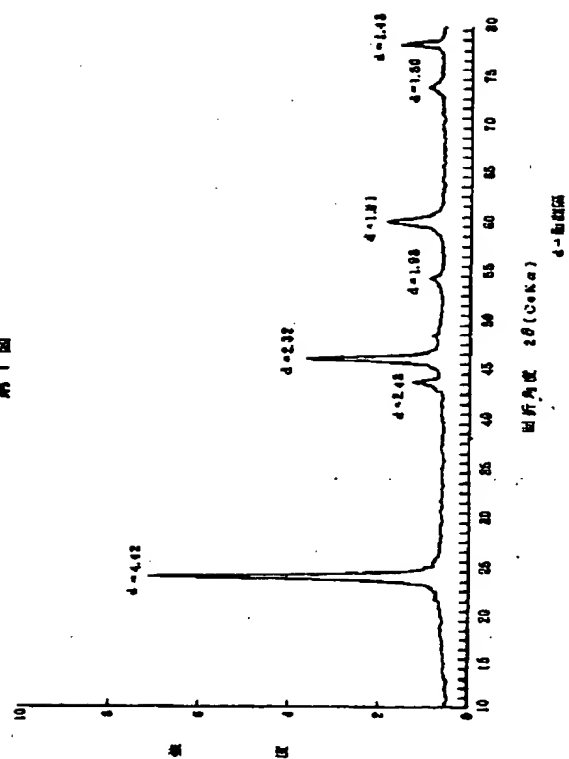
上述の如く、本発明では水酸化ニッケル粉末に2価の水酸化コバルト・ β -Co(OH)₂を混合することによつて、大巾に活物質利用率を向上させ、高エネルギー密度の電池を提供でき、しかも焼結式極板と比べて生産性の高い極板であり、その工業的価値は極めて大である。

4.図面の簡単な説明

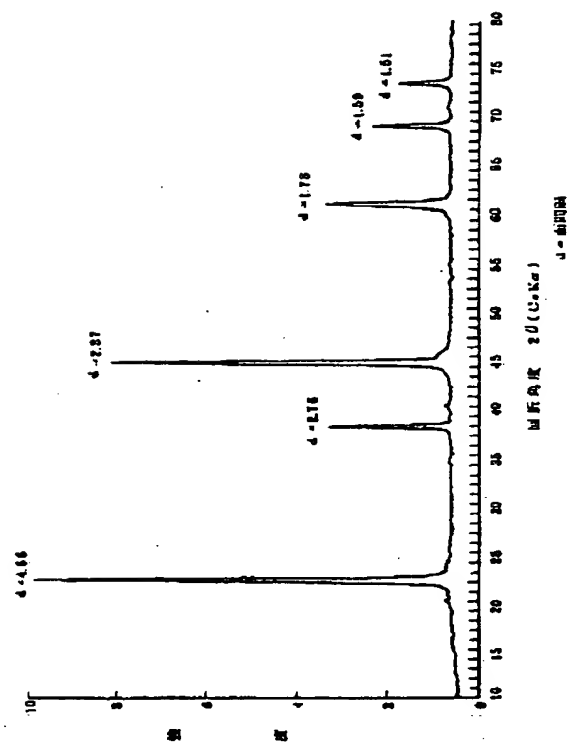
第1図は市販の水酸化コバルト(3価)のX線回折図であり、第2図は本発明において用いた2価の水酸化コバルト・ β -Co(OH)₂のX線回折図である。

出願人 湯浅電池株式会社

第 1 図



第 2 図



昭 62. 9. 30 発行

手 続 補 正 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 59 年特許願第 196296 号 (特開 昭 61- 74261 号, 昭和 61 年 4 月 18 日 発行 公開特許公報 61- 743 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 7 (1)

昭和 62 年 5 月 27 日

特許庁 長 官 殿



1. 事件の表示

昭和 59 年 特 許 願 第 196296 号

2. 発明の名称

アルカリ蓄電池用ニッケル正板

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 568 電話 高橋 (0725) 75-5501

住 所 大阪府高槻市城田町6番6号

名 義 668 通機電池株式会社

代表者 島 田 輝 久



4. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

5. 補正により増加する発明の数

0

6. 補正の対象

明細書の詳細な説明の欄

方 式 表



7. 補正の内容

別紙のとおり

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
H01M 4/52		2117-5K

補正の内容

1. 明細書の詳細な説明の欄を下記の如く補正する。

(1) 第4頁第6行「一受損する」を「一完損する」とする。

以 上